

Informe Técnico

Influencia de la Agitación en la Transferencia de Materia en el proceso de producción electrolítica de ZnNi con partículas en el laboratorio y en la industria

Mahmud, Z.,

2016-07

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Report collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mahmud, Z.; . (2016-07). Influencia de la Agitación en la Transferencia de Materia en el proceso de producción electrolítica de ZnNi con partículas en el laboratorio y en la industria. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00007.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; . "Influencia de la Agitación en la Transferencia de Materia en el proceso de producción electrolítica de ZnNi con partículas en el laboratorio y en la industria". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-07. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00007.pdf

Influencia de la Agitación en la Transferencia de Materia en el proceso de producción electrolítica de ZnNi con partículas en el laboratorio y en la industria.

Zulema Ángela Mahmud.

Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Inti- Procesos Superficiales.

Av. Gral Paz 5445. CC 157. 1650. San Martín.

zulema@inti.gob.ar

Resumen

Las dos razones por las cuales es fundamental la agitación, son a) la homogeneidad de la concentración de los componentes en solución (sales de iones que se depositan, aditivos, buffers, partículas) y b) la uniformidad de la concentración del depósito. Se han publicado artículos donde se hacen simulaciones. Para ello, se usaron voltametrías en éste trabajo, agitando, para la determinación de la corriente límite que se emplean para determinar la corriente a utilizar en la electrólisis para la producción del material. Se suelen determinar eficiencias mediante voltametrías de deposición- disolución y se obtienen eficiencias de electrodeposición en condiciones de convección o de transferencia de masa que permiten obtener variables de trabajo óptimas como se presenta en los experimentos, en éste trabajo. Se encontró, que se obtiene la mayor eficiencia de proceso en una densidad de corriente igual a 0,8 j límite difusional, y que las eficiencias disminuyen a potenciales más negativos, en la zona de potenciales de reducción de agua. Las simulaciones se suelen hacer tomando elementos finitos considerando variables como: la densidad de corriente, relacionándolas con las variables medibles como el espesor. Los valores medidos de espesor y Ni % son parecidos con distintos tipos de agitación estudiadas (mecánica o con aire) a todas las densidades de corriente. Aunque las microestructuras son de grano más fino, con agitación por aire, se adopta para el proceso agitación mecánica porque es más fácil de controlar. Teniendo en cuenta la densidad de corriente límite de la voltametría se consideran en los cálculos, corrientes de trabajo $J = 0,8 \times J \text{ límite}$, para determinar el coeficiente de difusión D y en los estudios de transferencia de masa^[1,2]. En base a la configuración del sistema, el fluido (solución utilizada con concentración, velocidad, densidad, y viscosidad) se calculan los números adimensionales (Números de Reynolds, Schmidt y Sherwood) para el sistema en laboratorio y para la planta. Con la densidad de corriente límite difusional, $J = I/A$ hallada en el laboratorio en las voltametrías, se determina la constante Cinética de reacción K , que debe ser alta para lograr que se produzca una alta transferencia de masa desde la solución al electrodo durante la electrodeposición. Se encontró en las mediciones de espesores con electrodo de disco rotatorio que a cada densidad de corriente de producción de las muestras aumenta notablemente el espesor medido con partículas de Alúmina o de Carburo de silicio es 1,4 x espesor medido de ZnNi sin partículas.

Introducción.

Treybal [1] expone sistemas físicos simples, a partir de los cuales muestra como se calculan los números adimensionales. Como se sabe, el tipo de flujo, ya sea laminar o turbulento, depende del valor del número de Reynolds, Re . Analiza las ecuaciones de transferencia de masa en función de los tipos de flúidos y de las condiciones de flujo combinando ecuaciones simples en función de los diseños ingenieriles (configuraciones en co-corriente y contracorriente y, en cascada, según si el flujo debe ser estacionario o si se necesitan variaciones importantes de concentración en el transcurso del proceso.

Schlesinger^[3] en una planta industrial galvanotécnica, calcula la velocidad de línea de una chapa, para lograr un determinado espesor teniendo en cuenta las variables de proceso. Las características del líquido (velocidad del fluído, viscosidad y densidad) le sirven para determinar los números adimensionales los que le permiten determinar la corriente a aplicar. Derek Pletcher^[4] recopila las ecuaciones de transferencia de materia que responden a modelos matemáticos en sistemas de electrodos paralelos, perpendiculares, cilindros concéntricos. Las ecuaciones tienen en cuenta la velocidad de flujo v y el tipo del fluído (gas o líquido) las características del fluído y su perfil desarrollado, densidad de corriente, agitación, la forma y el área de los electrodos en la celda, y la disposición de los elementos en la celda.

En este trabajo, el sistema consiste en una celda electrolítica en la que deben considerarse: densidad de corriente aplicada, el área del electrodo de trabajo, distancia entre electrodos, disposición de ánodos cátodos y pantallas en la celda, los cuales determinan el perfil de fluído que se desarrolla y la distribución de corriente ^[1-8,10].

Si el sistema es electroquímico, el flujo total, F_t , es igual a la suma del flujo convectivo más difusivo más flujo migratorio. En general, tiende a simplificarse el cálculo considerando el flujo que predomina, en éste sentido, en el sistema utilizado en éste trabajo, la densidad de corriente aplicada es $J=nFADC$ donde n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, C es la concentración de las especies activas en solución. Normalmente, J es proporcional a la constante cinética K , y C siendo $J = KC$ ^[7,8,10].

Se calcula en el sistema de éste trabajo, la constante de transferencia de materia K , para el sistema con electrodos paralelos y de un sistema con electrodo rotatorio ^[7,8].

Se presentan los resultados para la celda electrolítica en la que deben considerarse: densidad de corriente aplicada J , área, A , del electrodo de trabajo, el perfil de fluído que se desarrolla que queda determinado por la distancia de electrodos e , la velocidad del fluído v , y aparte teniendo en cuenta las variables que se obtienen de las técnicas electroquímicas, se eligen los modelos matemáticos que permiten rediseñar el sistema y los experimentos a realizar. ^[1-8,10-11].

Parte Experimental

Se utilizaron la voltametría de deposición desde el potencial inicial E_{ca} ($E_{inicial}$ al conectar los tres electrodos) hasta el potencial final (E_{final}) barriendo a una velocidad de 10 mVs^{-1} . Se obtiene así, la corriente límite difusional que sirve para obtener los valores de las constantes cinéticas, en presencia y ausencia de partículas. Las densidades de

corriente J / Adm^{-2} son las que se obtienen cuando se deposita a corriente constante dividido por el área geométrica del electrodo. En todos los casos, se usan las muestras obtenidas después de 10 minutos de electrodeposición. A las muestras se le miden por fluorescencia el espesor o contenido de Ni % a cada J / Adm^{-2} según las normas ASTM, que rigen éstos experimentos.

Resultados

Se compararon los sistemas de agitación con el propósito de comparar las constantes de velocidad de reacción en el laboratorio y en la industria. El estudio de la agitación en laboratorio se hizo usando electrodo rotatorio. Los modelos matemáticos y la explicación del significado de las variables, están en la tabla en la que se vuelcan los números adimensionales, y los resultados de las constantes cinéticas.

1.1. Estudios de la Agitación en Planta Industrial. Contenido de Ni y espesores.

Los espesores se midieron por Fluorescencia de rayos X.

Se analizan ambos tipos de agitación, por aire y mecánica, dado que en la industria se usan ambos tipos de agitación. Los recubrimientos obtenidos se hicieron a distintas densidades de corriente durante un tiempo de electrodeposición de 20 minutos en solución de electrodeposición de ZnNi agitando (mecánicamente o por aire). Se adicionaron partículas de alúmina 20 g/l. El equipo de Fluorescencia "XUVM" se controla con patrones de marca Fischer, dentro del rango de medición. Se siguen los lineamientos de la Norma ASTM B 568-98 (2014). El error en la medición del contenido de Ni % es de $\pm 10\%$ y el error en los espesores es de $\pm 10\%$ del valor medido en micrómetros.

Se programó la obtención del recubrimiento a tiempos largos, para determinar el efecto de la agitación en el espesor y el contenido de % Ni. En el laboratorio normalmente, se usa agitación mecánica, pero se ensaya también la agitación por aire, porque se usa habitualmente en la industria.

Las figuras 1 a, y 1 b, muestran que en iguales condiciones de trabajo, con agitación (por aire y mecánica) en los recubrimientos producidos en Planta, de ZnNi + Alúmina, a cada corriente, los espesores y los contenidos de Ni vs J, medidos no muestran diferencias apreciables, entre los valores.

Planta industrial. Comparación de la agitación mecánica o por aire.

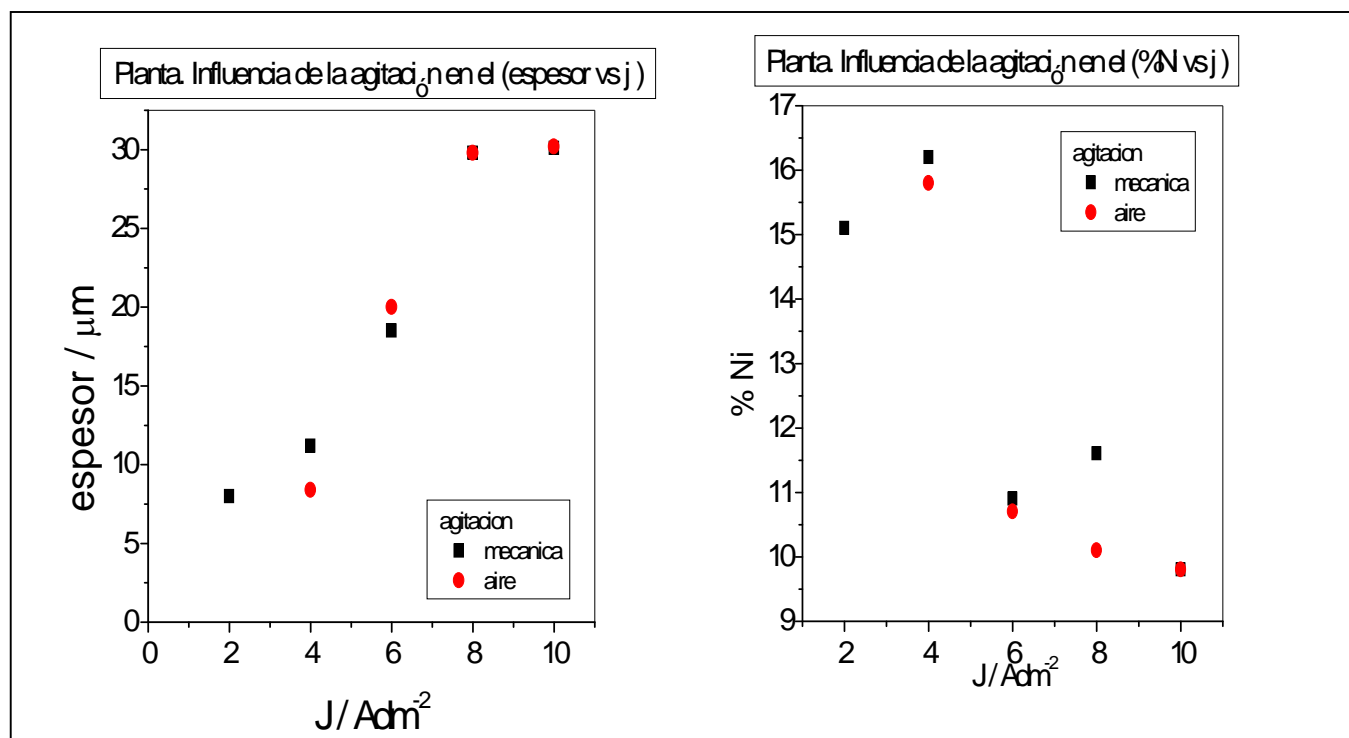


Figura 1. **Planta** a). Espesor / μm vs densidad de corriente / j . b) Contenido de Ni / % vs densidad de corriente / j . velocidad de movimiento catódico 5cm/s. Agitación por aire (presión 1at). Solución: 1.36M NiSO_4 + 0.84 M ZnSO_4 + alúmina 20 g/l. Area de las muestras de 1 dm^2 .

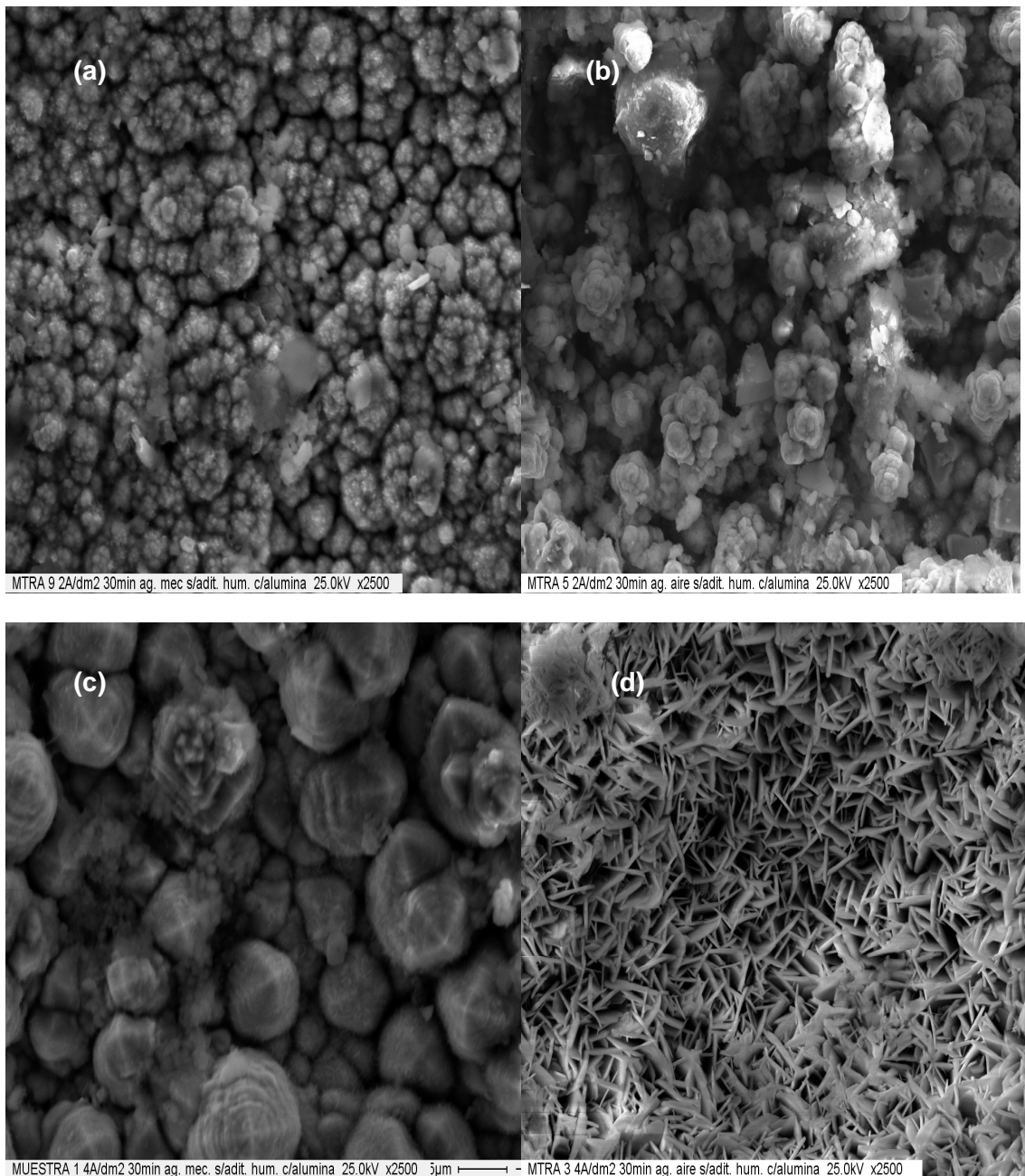
Los valores están dentro del error de medición del 10 %. El hecho de que sean repetitivos los valores de e y % de níquel para igual condición de electrodeposición (J , t , agitación) implica que es posible elegir cualquiera de los dos tipos de agitación para la producción. Además siendo los espesores comparables, con una u otra agitación que se puedan controlar las cualidades del recubrimiento. Porque como se verá el espesor influye fuertemente en las características del ZnNi y el hecho de poder controlar el espesor (controlando la agitación) determina que se pueda controlar la calidad que está ligada al espesor y a las texturas que se desarrollan y están relacionadas con la protección del material.

Se comparan en los párrafos que siguen las microestructuras cristalinas en muestras producidas en planta para los dos tipos de agitación.

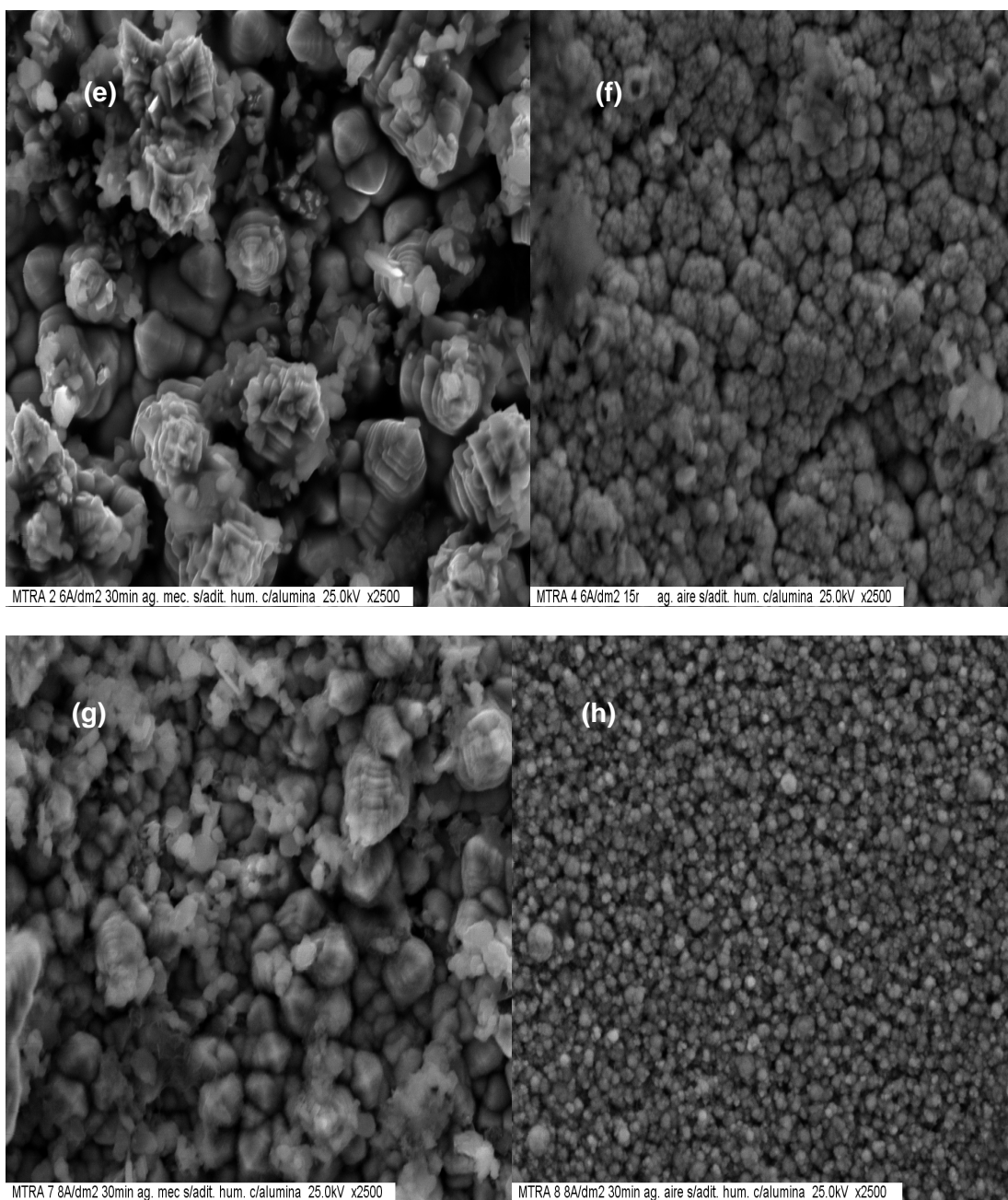
1.1.1. Microestructuras obtenidas en planta industrial para recubrimientos de Zn Ni con agitación mecánica y agitación por aire.

Como se demostró previamente (Figura 1), los resultados de los espesores y los contenidos medidos de Ni % en la aleación medidos versus la densidad de corriente, no difieren cuando se usa agitación por aire o mecánica.

Se observa en las fotomicrografías, ver la figura 2, que muestran la microestructura a densidades de corriente crecientes, J , con agitación mecánica y agitación por aire.



Los tamaños de grano (cúmulo de cristales) disminuyen a medida que J aumenta.



Fotomicrografías obtenidas por SEM en muestras de Planta producidas a J crecientes a (2, 4, 6, 8 Adm^{-2} a la izquierda agitación mecánica y a la derecha agitación por aire.

A altas J de 8 Adm^{-2} , corriente convenientemente seleccionada, se produce un refinamiento de grano, deseable, porque es mayor la protección contra la corrosión.

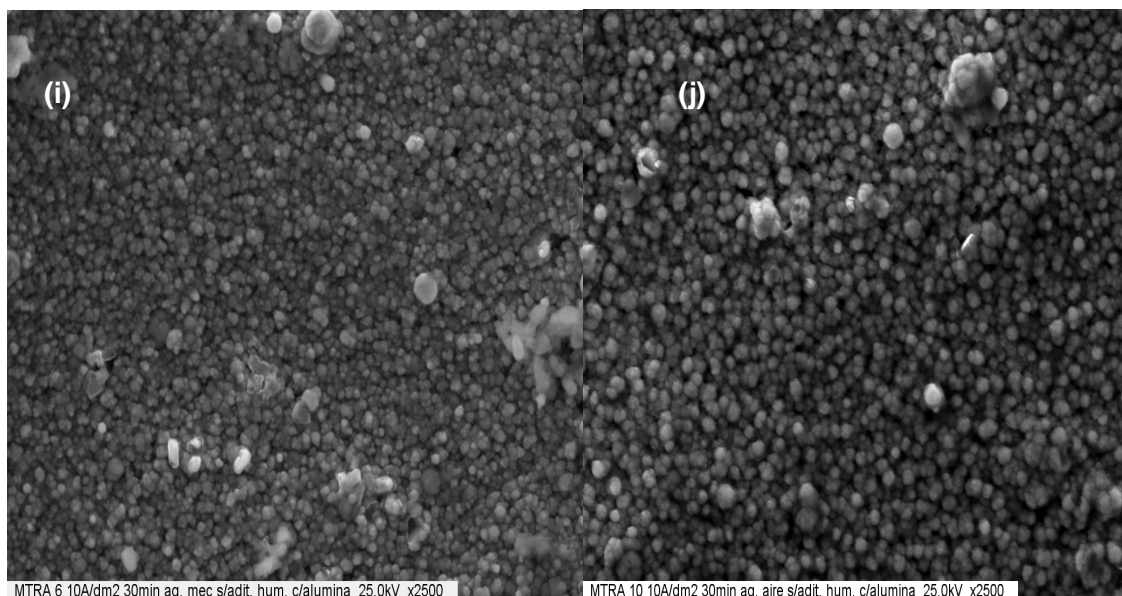


Figura 2. Planta. Microestructuras en muestras obtenidas variando el tipo de agitación (mecánica o por aire). Microestructuras a igual densidad de corriente con partículas de Al_2O_3 obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a J crecientes durante 30 minutos. a) 2A agitación: mecánica, b) a) 2A agitación: aire, c) 4A agitación: mecánica, d) 4A agitación: aire, e) 6A agitación: mecánica, f) 6 A agitación: aire, g) 8A agitación: mecánica, h) 8A agitación: aire, i) 10 A agitación: mecánica, j) 10 A agitación: aire.

Aunque con agitación por aire, la microestructura presenta un tamaño de grano menor que es deseable. Se adoptó para las experiencias que siguen, la agitación mecánica, porque es más fácil controlarla tanto en planta como en el laboratorio.

1.2. Estudios de la Agitación en Laboratorio:

Normalmente se usa el electrodo de disco rotante para cualquiera de las técnicas aplicadas para obtener el recubrimiento. Se usan técnicas como son la voltametría (barrido de potenciales desde E_i inicial (E aproximado $-0,5\text{V}$ a $J=0$) hasta E final negativo de $-2,5\text{ V}$ en que ya ocurrió la deposición (la energía aplicada depende del sistema del metal que se deposita los electrodos y además de la solución utilizada). La deposición galvanostática en la que se hace un salto desde la corriente $J=0$ hasta la J de deposición.

1.2.1 Electrodeposición Voltamétrica (agitación mediante electrodo rotatorio)

La voltametría catódica se usa para determinar los procesos que se producen durante la deposición del metal o aleación, sobre un metal de base o sustrato de acero. El acondicionamiento previo a la deposición respecto a la “Condición Inicial” se trató en la tesis de la referencia porque influye en la nucleación y el crecimiento de los núcleos. El barrido se llevó a cabo desde el potencial inicial, $E_i = -0,65\text{V}$ (es el potencial estable luego de conectar los tres electrodos sin aplicar potencial o corriente) y hasta el potencial final, $E_f = -1,8\text{ V}$ a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} . La electrodeposición de ZnNi se hace polarizando el electrodo de trabajo al potencial inicial E_i , a 5 mV más positivo que el potencial medido ECA (potencial de circuito abierto, sin pasaje de corriente) por un tiempo de 300 segundos, hasta que la corriente alcance un valor próximo a cero (J inicial ≤ 100

μAcm^{-2}). Se elige anódica, de unos pocos μA , porque el proceso a estudiar es catódico, y se busca que al E inicial, la corriente inicial sea muy baja y no tenga efecto en los procesos de electrodeposición. Luego, se hace la voltametría a la velocidad de barrido y a la velocidad de rotación elegidas. La deposición voltamétrica desde E_i hasta E_f , se hizo a diferentes velocidades de agitación w , se presenta en la Figura 3.

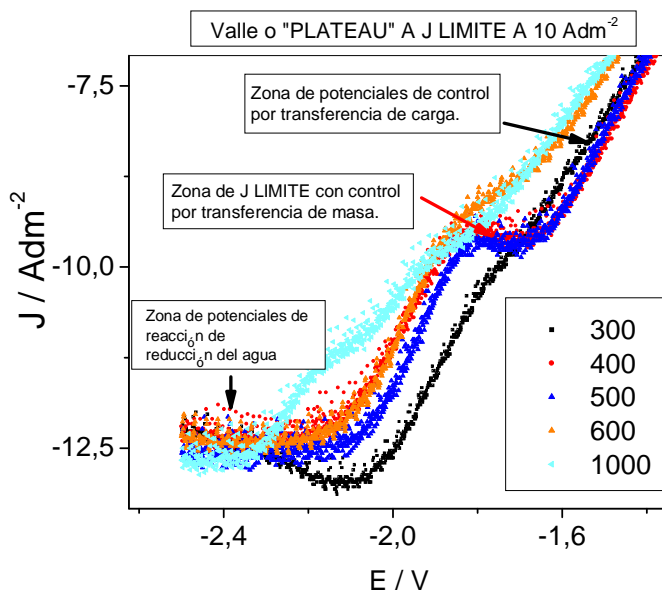


Figura 3. Deposición voltamétrica realizada con electrodo rotatorio barriendo desde el potencial inicial E_i próximo al ECA, en el sentido negativo hasta -2V , a 10 mV/s a distintas velocidades de rotación w ; a diferentes w : negro) 0; rojo) 500 rpm; oliva) 1500 rpm, a $\text{pH}=4$. Se depositaron Zn y Ni en concentraciones altas desde sales de sulfatos de níquel (1.4M) y de sulfatos de zinc (0.8M) (fuerza iónica $I=8\text{M}$). La solución no contenía partículas. El sustrato utilizado: acero 1010 pulido.

Se observan en la voltametría, las zonas de potenciales: de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Carga. Después, la zona de potenciales de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Masa, donde el Plateau es el J límite la Corriente Límite Difusional. En la zona indicada como “zona de corriente límite difusional” hay un “plateau, de corriente límite a 10 Adm^{-2} a una velocidad de rotación de 500 rpm. En la superficie del electrodo de trabajo, es delgada la capa límite en contacto con la solución, a altas velocidades de rotación, y la reacción que predomina es la evolución de hidrógeno controlada por la difusión. Normalmente, a altas corrientes, son paralelas las reacciones de deposición y la reacción de reducción del agua.

¹ Mahmud, Zulema Angela. *"Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido"* (2010 03 11)Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires

http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdl-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud

²Tom Riley A Watson. Polarography and other Voltammetric Methods. P. 262.

Se ha concluido empíricamente, que es más seguro trabajar a una corriente aproximada del 80 % del valor de la corriente límite difusional porque en esa zona de potenciales es más seguro que controle el proceso de transferencia de carga. La corriente límite difusional, i_l , obtenida en la voltametría, es igual a 10 Adm^{-2} , ver la Figura 3. Teniendo en cuenta ese valor, se eligió una corriente de 8 Adm^{-2} para la obtención de las muestras. La agitación influye la transferencia de materia, TM, de la solución al electrodo de trabajo.

Por eso, se trabajó, durante la experiencia para que la deposición y la transferencia de masa se lleven a cabo, en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante. Voltametrías de deposición y de disolución, agitando, con estudios de procesos similares se muestran en aleaciones de Ni más los elementos (Co, ó Sn, ó W).

En todos los casos, la secuencia de procesos que se señalan es equivalente, ellos son:

Primero sobre el sustrato o metal de base: 1- la zona de potenciales de evolución de hidrógeno a bajos sobrepotenciales, luego, se inicia la zona donde comienzan a formarse los primeros núcleos durante la deposición 2- la zona del proceso de deposición difusional con control cinético que continúa hasta llegar a la corriente límite difusional y a continuación 3- la zona de potenciales donde la corriente se mantiene constante debido a la reducción del agua, se encuentran procesos típicos para la deposición de aleaciones del Zn con elementos del grupo del Fe. Se describen los procesos de deposición, en la revista (Galvanotechnik, W. E. Hansal et al, "Pulse Plating nickelbasierter Legierungen", "Pulse Plating nickel based alloys", Eugen G. Verlag, marz 2014 p. 482).

1.2.2. Efecto en las Microestructuras de las aleaciones obtenidas a J, crecientes, con agitación.

En las fotomicrografías que siguen, se observan la morfología y el tamaño de grano de los depósitos que varían en función de la densidad de corriente J usadas para obtener los recubrimientos. Se eligió 600 rpm como velocidad de agitación para asegurar que en cada caso, a cada densidad de corriente J, de 2, 4, 6, 8 Adm^{-2} , se deposita en la zona de potenciales de control activado, donde toda la energía se usa para depositar y no como ocurre en la zona corriente límite difusional donde aparecen otras reacciones además de la electrodeposición. Se encontró que para valores de J crecientes, a igual velocidad de agitación, a 600 rpm, son menores los tamaños de grano lo que es deseable para lograr en general, una mayor protección y brillo del material. Más aún, a 8 Adm^{-2} , es menor el tamaño de grano, en la zona de control activado.

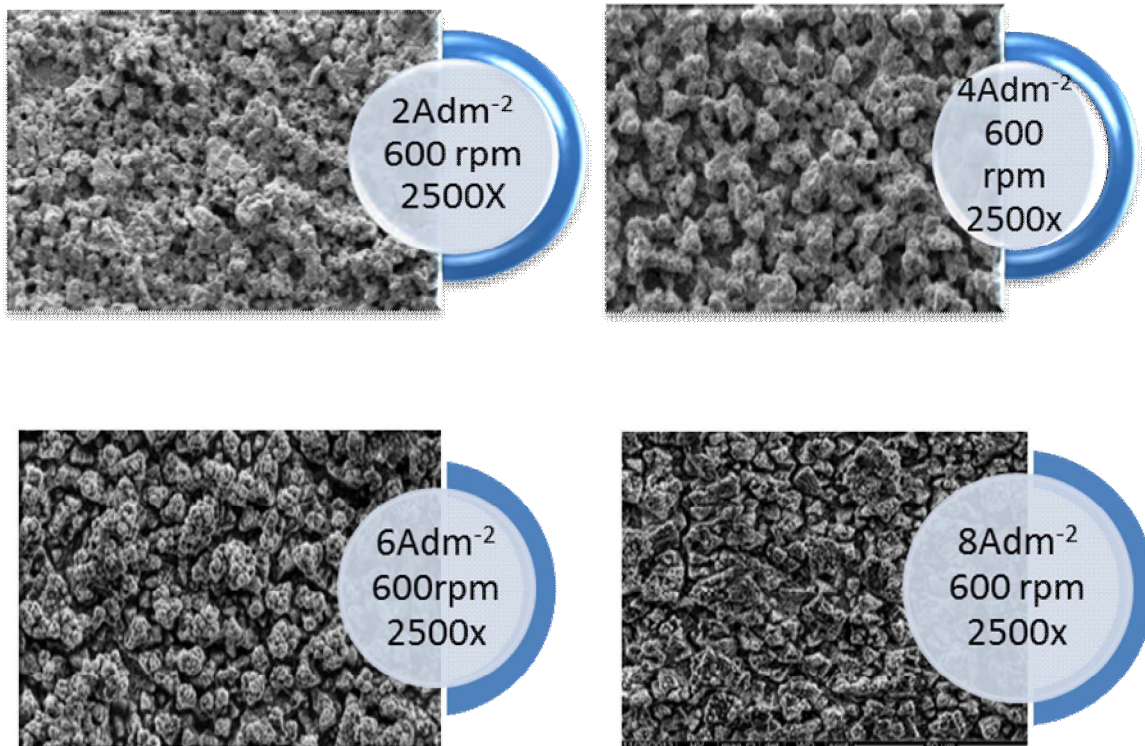


Figura 4. Fotomicrografías por Microscopio Electrónico de Barrido SEM. Microestructuras en muestras obtenidas en el laboratorio agitando a 600 rpm a densidades de corriente crecientes de a) 2Adm^{-2} b) 4Adm^{-2} c) 6Adm^{-2} d) 8Adm^{-2} en solución de electrodeposición sin partículas. Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a J constante, $10\mu\text{m}$ ($1\mu\text{m}/\text{min}$ 10 minutos).

1.3 Transferencia de Materia: Se logra con la agitación y con J, depende del sistema y su configuración: la geometría de la celda y la disposición de los elementos en la celda, la velocidad de agitación, la velocidad del fluido, la separación entre electrodos, la solución y su concentración, la densidad y viscosidad, la longitud y forma de los electrodos.

El proceso de Electrodeposición de aleaciones según la definición de Brenner se clasifica en:

- 1- Regular: cuando controla el proceso de difusión, durante la electrodeposición.
- 2- Irregular: cuando el proceso es controlado por el potencial del cátodo.
Lo que quiere decir, es que el control es cinético o por transferencia de carga, aunque la difusión siempre exista.
- 3- Equilibrio: cuando los metales de la aleación están en equilibrio entre ellos y con la solución.
- 4- Anómala: en la que se deposita mayoritariamente el metal menos noble. En éste caso el Zn (menos noble) se deposita en mayor proporción y el Ni en menor proporción.

5- Inducida: los metales se depositan juntos en las corrientes utilizadas que a la vez son las corrientes necesarias, para que ocurra la deposición conjunta.

En éste caso, se fija la corriente, y se hace la deposición galvanostática. La deposición es anómala porque se deposita mayoritariamente el Zn y en menor proporción el Ni, conformando el ZnNi. Se depositan juntos tanto el Zn como el Ni en la zona de potenciales de deposición masiva con control por transferencia de carga.

1.3.1. Sistemas de Electroodos enfrentados paralelos y electrodo rotatorio.

Se procuró comparar la transferencia de materia entre los dos sistemas utilizados en el laboratorio. El estudio es esencial porque permite medir el flujo de materia que llega al electrodo por unidad de área perpendicular a dicho flujo (moles / área tiempo). En el sistema con electrodo de trabajo de disco rotante, se hizo la voltametría barriendo potenciales a 10 mVs^{-1} , a una velocidad de rotación de 600 rpm, para asegurar que se estaba trabajando en la zona de potenciales de deposición masiva *con control por transferencia de carga* y no en la zona de potenciales con control por transferencia de Materia (zona de la corriente límite difusional).

En la zona de potenciales con control por transferencia de carga, la relación es lineal entre corriente y potencial. Cuando hay control por transferencia de Carga, la llegada de Materia a los núcleos, durante la deposición: *comienza y sigue de forma controlada*. Es decir, que cuando se aplica corriente o potencial, durante la electrólisis, *se deposita la masa en el electrodo, sin que haya “polarización por concentración”*.

En el sistema con electrodo de disco rotante, a cada velocidad de rotación, w , en la voltametría, en el barrido de potenciales, se llega a una densidad de corriente máxima en la que se establece el control difusional. A valores mayores de w , se llega a un valor de ilímite mayor. Hasta que aumentando más aún el valor de w , no se puede aumentar más la i límite o j límite (el área es constante). Por eso, se ha seleccionado una velocidad de rotación w igual a 600 rpm, en la que es más seguro, que controle la transferencia de carga durante la deposición. Así, se puede ratificar que aparte de la electrodeposición, no se producen otras reacciones paralelas como es la reducción del agua o la *descomposición del agua*. Por ésta reacción, se produce la *formación de protones H^+* que se reducen a H_2 y a la vez, se forma HO^- con la *indeseable alcanización superficial cuya consecuencia es el quemado de los depósitos*. Las experiencias se hicieron utilizando electrodos enfrentados y paralelos se explican los detalles en Materiales y Métodos.

En todos los casos, *se prepararon las muestras galvanostáticamente, aplicando corriente constante, durante un tiempo de 10 min, agitando con un sistema de electrodo rotatorio*. Se midieron los valores de espesor y contenido de Ni (%), a cada corriente mediante el equipo de Fluorescencia de rayos X, XUVM, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM B 568, 98 (2014).

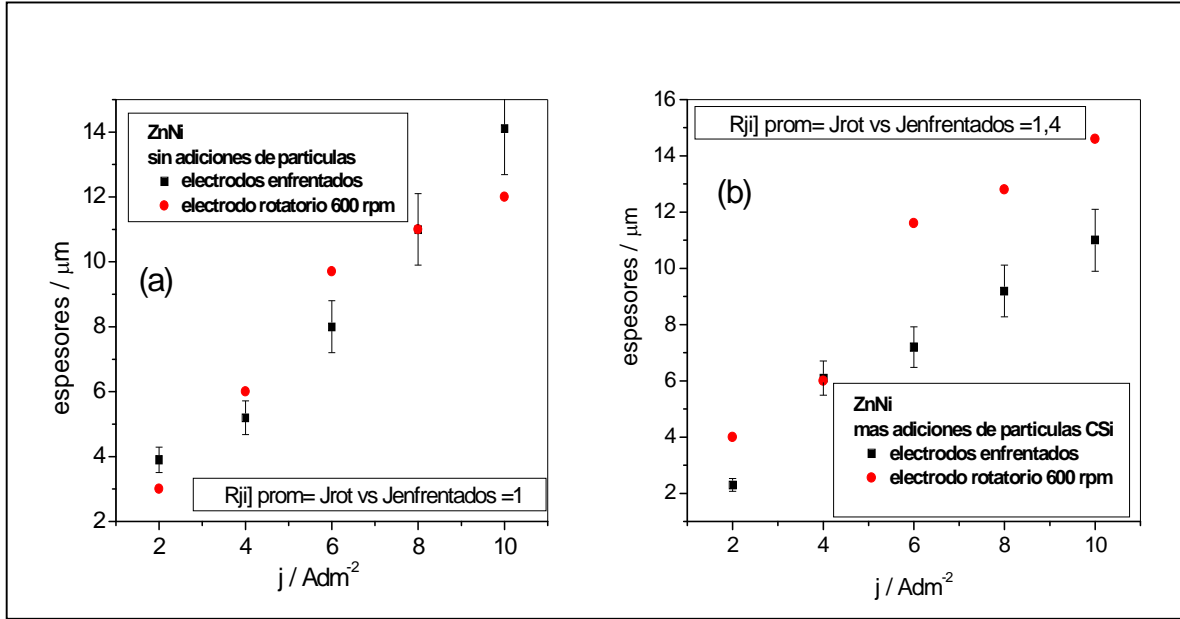


Figura 5. Laboratorio. Comparación de los sistemas con electrodos enfrentados y el electrodo rotatorio en función de la densidad de corriente, a) en ausencia de partículas, b) en presencia de CSi.

A cada densidad de corriente, J , se hizo la relación R , entre el *espesor medido con el sistema rotatorio* y el *espesor medido en el sistema con electrodos enfrentados*. Luego, se hizo el promedio para todas las J , de las relaciones de espesores, para determinar si se modifica dicha relación, según si se usan o no partículas. En las figuras, se añadieron las cotas de error del 10 % en la medición del espesor, para que se noten mejor las diferencias de los valores entre uno y otro sistema. Siendo la relación promedio R_{prom} , de los R_{ji} a todas las densidades de corriente. El valor de la relación promedio de R_{ji} es:

$$R_{\text{prom}} = \left[\frac{\sum (\text{espesor electrodo Rotat.} / \text{espesor electrodos Enfrentados})_{ji}}{n} \right] \geq 1,4$$
 para todos los valores de J , con partículas, para los espesores obtenidos con electrodo rotatorio rotando a una velocidad de $w = 600\text{rpm}$.

Se obtiene como resultado, que el tipo de agitación influye notablemente en presencia de partículas de CSi o Al_2O_3 . Digamos, con electrodo rotatorio, los espesores aumentan un 40 ó 50 %, a cada densidad de corriente en presencia de partículas. La transferencia de materia al cátodo, se observa con una misma magnitud en Zn Ni en presencia de ambos tipos de partículas (CSi, y Al_2O_3), ver las figuras 5 (b) y 5 (c).

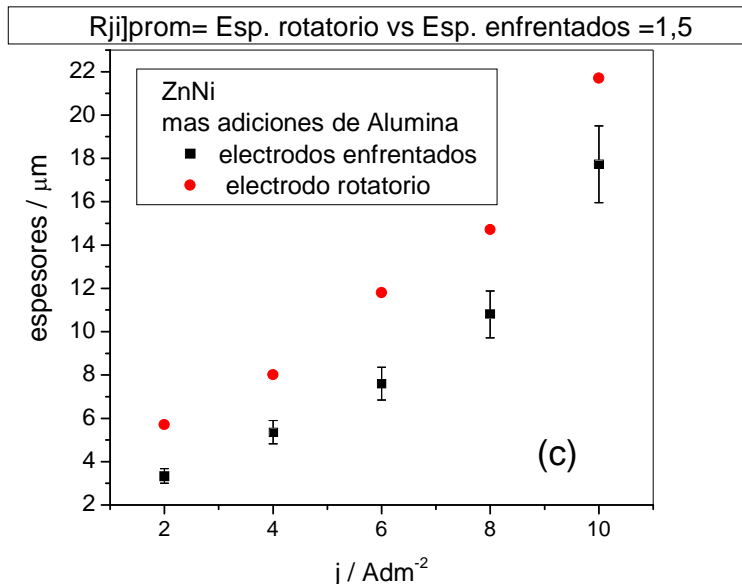


Figura 5 c). Laboratorio. Comparación de los sistemas con electrodos enfrentados y el electrodo rotatorio en función de la densidad de corriente, en presencia de Al_2O_3 .

Cómo se observa, a cada densidad de corriente de electrólisis J , aumenta la relación de espesores, cuando se usa electrodo rotatorio respecto del caso de electrodos enfrentados. Por eso, se dice que aumenta la transferencia de materia. La relación entre los espesores $R_{j,i}$ a cada densidad y luego, el valor promedio de dicha relación R_{prom} , a todas las densidades de corriente, J_i , demuestra que los espesores aumentan considerablemente, con electrodo rotatorio. *El aumento de la transferencia de materia, que se produce con electrodo rotatorio a cada J de electrólisis, no implica necesariamente, una mejora del material de ZnNi con alúmina, que es de mayor calidad, con electrodos enfrentados a espesores de 10 μm .*

1.3.1.1 Tabla de Comparación de los sistemas de agitación investigados. Números Adimensionales. Número de Sherwood relacionado al Coeficiente de transferencia de Materia. Número de Schmidt

Los Números adimensionales dan idea del tipo de régimen (laminar o turbulento), se presenta según el sistema, la velocidad del fluido, y las características del Fluido.

Del valor de la corriente límite difusional que se obtiene de la voltametría, se puede inferir en que valores de corrientes hay que trabajar. Por ejemplo, a 8Adm^{-2} en el caso en que la corriente límite, i_l es 10Adm^{-2} . En alguna bibliografía, se menciona que es mejor trabajar a un 60 % de la corriente límite. Pero, de acuerdo a las mediciones de corriente óptima en laboratorio y las necesidades de la industria, es que decidimos usar el 80% de la corriente límite que indica la voltametría.

Con el número de Sh se puede calcular el valor de la constante de transferencia de materia K. Éste valor, es muy importante porque depende de la magnitud de la corriente límite difusional. Siendo ($I_{\text{límite}} = K * C$) donde K indica cuanta materia se transfiere al electrodo y C es la concentración de la especie activa, o el ión que se está depositando, en éste caso, es la concentración de los iones Zn^{2+} y Ni^{2+} .

El número de Sh, en general, depende del sistema utilizado (características del fluido, tamaños de electrodos, distancias entre ellos, su forma, y de la disposición de los electrodos en la celda y de la agitación). (Bard & Faulkner, 2002). En la tabla 2, se visualizan los valores de las constantes de transferencia, ó las constantes de velocidad de reacción, K, durante la Transferencia de Materia, TM, con electrodos enfrentados comparados:

$$K_{\text{planta}} \sim 3 * K_{\text{laboratorio}}$$

Éste valor alto de K_{planta} , la constante de transferencia en planta industrial, es debido a que se deposita más, tiene varias implicancias:

1° llegan más partículas al recubrimiento y el material tiene mejores propiedades, con un más alto contenido de Ni % en ZnNi con Al_2O_3 y con CSi respecto de los valores del laboratorio, siempre que los espesores estén próximos a 10 micrones.

2° el material de ZnNi con CSi y sin partículas, tiene más altos valores de resistencia de transferencia de carga, RTC, en distintos medios, que el material producido en el laboratorio sin y con partículas.

3° las microestructuras con partículas tienen granos más finos, como es deseable en las condiciones de trabajo investigadas con agitación.

En la tabla que sigue se comparan sistemas electroquímicos utilizados para el caso de electrodos enfrentados, electrodo de disco rotante.

Considerando los números adimensionales se calcularon para cada caso (sin partículas y con partículas), las constantes cinéticas para determinar como son las constantes cinéticas K en laboratorio y K en la industria, es decir, una constante respecto de la otra.

Tabla 2. Resumen de los valores de los Números adimensionales calculados en base a los experimentos presentados. Coeficiente de transferencia de Materia K .

Comparación de la Transferencia de Materia (TM) en los sistemas estudiados. Laboratorio y en Planta

ECUACIONES EN SISTEMAS CON TRANSFERENCIA DE MATERIA	ZnNi s/p	ZnNi + CSi	ZnNi +Al ₂ O ₃
$D / \text{cm s}^{-1}$ coeficiente de Difusión calculado	$2,8 \times 10^{-5}$ calculado	$2,9 \times 10^{-5}$ calculado	$3,5 \times 10^{-5}$ calculado
$I \text{ lím/ Acm}^{-2} = K n F A C^*$ C* conc. [Zn] y [Ni]~ 2M	$0,105 \text{ Acm}^{-2}$ medido	$0,095 \text{ Acm}^{-2}$ medido	$0,110 \text{ Acm}^{-2}$ medido
<u>Electrodos enfrentados*</u> <u>Proceso a escala de laboratorio*</u> Sh= $I \text{ lím} \cdot L / n F C D$ (1) Sh= $0,646 \text{ Re}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3}$ (2) K=(Sh*D/L) cms^{-1} (3)	<u>Re ~300</u> Sh=93 Sh=89 K=0,00028	Sh=89 Sh=90 K=0,00025	Sh=94 Sh=90 K=0,00028
<u>Electrodos enfrentados *</u> <u>Proceso a mayor escala. Planta*</u> Re = 2500 Sh= $0,646 (2500)^{1/2} 530^{1/3}$ =256 (2) K=(Sh*D/L) cms K=($256 \cdot 3 \cdot 10^{-5} / 10$)= $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (3')	<u>Re ~2500</u> Sh=256 K=0,00072	Sh=256 K=0,00074	Sh=256 K=0,00090
<u>Electrodo rotatorio**</u> $i = 0,62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} w^{1/2} C^* / \text{Acm}^{-2}$ (3) Sh= $0,62 \text{ Re}^{2/3} \text{ Sc}^{1/3}$ Sh =(K*r / D) = $0,62 (w^* r^2 / \nu)^{1/2} (\nu / D)^{1/3}$ K= $0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} w^{1/2} \text{ cms}^{-1}$ (3'') viscosidad $\nu=0,017 \text{cm s}^{-1}$; C=2M	<u>Re ~ 36</u> il=0,105 Sh = 30 K=0,0036	Il=0,095 Sh=31 K=0,0034	Il=0,095 Sh=31 K=0,0036

En el laboratorio el largo del electrodo es de 10 cm y el área es de 50 cm². Distancia ánodo cátodo era de 1cm. El $K \sim 2,8 \times 10^{-4}$ fue calculado para electrodos enfrentados según la ec. (3) . Se observa que el valor de K es $\sim 7.2 \times 10^{-4}$ cte de velocidad de transferencia de Materia ec. (3') en la planta, aumenta 2,6 veces, respecto del valor de K para electrodos enfrentados en laboratorio. Distancia entre electrodos 2 cm y $\nu= 5 \text{ cm/s}$ y L= 10 cm (largo del electrodo). Volumen de la celda electroquímica en planta 30 litros. Los valores de la constante de velocidad de reacción, $K \sim 35 \times 10^{-4}$ se calcularon en el sistema rotatorio, en el laboratorio a partir de los valores de velocidad de rotación $w = 600 \text{rpm}$; radio del disco $r = 0,25 \text{ cm}$ ec (3). Industrial Electrochemistry Derek Pletcher 2nd ed. Chapman and Hall 1990.

CONCLUSIONES.

1. Es fundamental la agitación, una es por la homogeneidad de la concentración de los componentes en solución (sales de iones que se depositan, aditivos, buffers, partículas) y la segunda es la uniformidad de la concentración del recubrimiento electrodepositado.
2. En planta, con ambos tipos de agitación (por aire y mecánica) los valores de espesor y contenido de Ni, no tienen diferencias mayores al 10 % (error en la medición). Se decidió que la agitación sea mecánica porque es más fácil de controlar tanto en planta como en el laboratorio.
3. La voltametría de deposición (catódica) obtenida para reconocer los procesos posibles durante la electrodeposición, presenta un "plateau" en la zona de potenciales de corriente límite difusional a J igual a 10 Adm^{-2} . La i_L es más visible a una velocidad de rotación de 500 rpm. La reacción que predomina en la zona de deposición masiva, es la difusión. Normalmente, son paralelas las reacciones de deposición y de evolución de hidrógeno con alcalinización superficial.
4. Se ha concluido en las experiencias, que es más seguro trabajar y producir las muestras, a una corriente aproximada del 80 % del valor de la corriente límite difusional, porque en esa zona de potenciales es más seguro que controle el *proceso de transferencia de carga o control cinético y la energía se usa solo para la deposición del Zn y el Ni*. Por eso, *para la obtención de las muestras se eligió una densidad de corriente de trabajo de 8 Adm^{-2}* .
5. En el sistema con electrodo de disco rotante, a cada velocidad de rotación, w , en la voltametría, en el barrido de potenciales, se llega a una corriente máxima cuando hay control difusional. A valores mayores de w , se llega a una i_L mayor. Hasta que aumentando más aún w , no puede aumentar más la i_L límite.
6. La agitación influye en la transferencia de materia o de masa, TM , desde la solución al electrodo de trabajo. Por eso, se trabajó, durante la experiencia, para que la deposición y la transferencia de masa o materia, se lleven a cabo en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante.
7. *Se ha seleccionado una velocidad de rotación w igual a 600 rpm, porque en estas condiciones, es más seguro que controle la transferencia de carga durante la electrodeposición.*
8. Se encontró una disminución del tamaño de grano, a 600 rpm, en altas densidades de corriente, J , de aproximadamente 6 Adm^{-2} ú 8 Adm^{-2} durante un tiempo de 10min. El refinamiento de los granos, es deseable para tener una microestructura cuyo desempeño sea mejor contra la corrosión.
9. El número de Reynolds da idea del tipo de régimen de flujo, laminar o turbulento. Sus valores son según sea el sistema: la forma del electrodo de trabajo, la velocidad y las características del fluido.

10. Con el número de Sh se calcula el valor de la constante de transferencia de materia K, que es fundamental porque da es una medida de la Transferencia de Materia del ión que se está depositando desde la solución al electrodo. De este modo, el valor de K da una medida de lo eficiente que es el proceso de deposición, según cuanto se deposita realmente, respecto de lo que debería depositarse idealmente.

Referencias

- ¹Treybal. Mass Transfer Operations. Mc Graw Hills. Chemical Engineering Series. <https://docs.google.com/file/d/0BzCmwoVStdgOYzZkMIVIZUICckE/edit?pli=1> . 1980.
- ²Sherwood, Thomas Kilgore; Pigford, Robert L.; Wilke, Charles R. Transferencia de masa. McGraw-Hill chemical engineering series 726p. 1979.
- ³ Schlesinger Modeling and Numerical Simulations in Electrochemistry. Modern Aspects of electrochemistry. 2009.<https://www.amazon.com/Modeling-Numerical-Simulations-Aspects-Electrochemistry/dp/0387495800>
- ⁴ Derek Pletcher, Industrial Electrochemistry: Mass transport in Industrial Electrolysis 2nd ed. Chapman and Hall.Chap. 18-30, 1990.
- ⁵A.J.Arví y S.Marchiano. Relaciones Corriente potencial y aplicaciones cinéticas del electrodo de disco rotatorio. Capítulo 3. 40-68. 1972.
- ⁶ Andreas Spille- Kohoff et al, Simulation der Hydrodynamik bei galvanotechnischen Produktionsprozessen Eugen G. Galvanotechnik. Verlag, Januar 2014 p. 56.
- ⁷ Bard & Faulkner, 2002, Methods involving Forced Convection Hydrodynamic Methods, Ch. 9, John Wiley and Sons. P. 331-348.
- ⁸ Bard & Faulkner, 2002, Flow Electrolysis, Ch. 9, John Wiley and Sons. P. 441-452.
- ⁹ Zulema Mahmud et al. Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Procedia Materials Science. Vol 9. 377-386. 2015.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001911>
[doi:10.1016/j.mspro.2015.05.007](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007)
- ¹⁰LIBRO: Z. Mahmud. "Material compuesto de aleación de zinc níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: cambio de escala, estudio de las variables del proceso y su efecto en las características del material ". 1a ed. - San Martín Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2016. Libro digital, pdf. Archivo Digital: descarga y online. ISBN 978-950-532-267-1
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf.
- ¹¹TESIS: Z.A. MAHMUD. Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf.
[DOI: 10.13140/RG.2.1.3850.0722](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3850.0722).

Agradecimiento a las Profesoras Ing. Susana Marchiano y Dra. Úrsula Bohm, maestras de Ingeniería Electroquímica. Con ellas he trabajado en modelos matemáticos para el proceso producción de hojalata.